

⑦

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268205

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

C08F 4/12
 B29C 67/00
 C08F 4/00
 C08F 4/06
 C08F299/02
 C08G 59/18
 C08G 59/68
 G03F 7/029

(21)Application number : 08-099536

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 29.03.1996

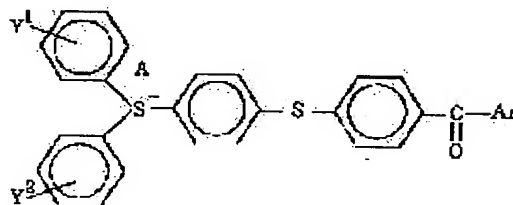
(72)Inventor : OKAWA KAZUO
 CHIKAOKA SATOYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICALLY THREE-DIMENSIONAL SHAPING AND OPTICALLY THREE-DIMENSIONAL SHAPING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a cation-polymerizable organic compound and a specific aromatic sulfonium salt compound and having excellent characteristics, e.g. characteristics not causing inhibition of curing due to oxygen and hardly deforming.

SOLUTION: This resin composition consists essentially of (A) a cation-polymerizable organic compound, (B) an aromatic sulfonium salt compound of the formula [Y1 and Y2 are each H, a halogen, a hydrocarbon which may contain O atom or a halogen; Ar is phenyl whose one or more hydrogen atoms may be substituted; A- is [LXb-a(OH)a]-] L is B atom, P atom, etc.; X is F, Cl, Br or I: (a) is 0 or 1; (b) is an integer of 3-7 and when valence of L is (p), (b) is a number satisfying the formula (b-p)=1] as an energy beam-sensitive cation polymerization initiator and as necessary, further contains (C) a radically polymerizable organic compound, (D) an energy beam-sensitive radically polymerization inhibitor and (E) a filler.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268205

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/12	MEH		C 0 8 F 4/12	MEH
B 2 9 C 67/00			B 2 9 C 67/00	
C 0 8 F 4/00	MEF		C 0 8 F 4/00	MEF
4/06			4/06	
299/02	MRR		299/02	MRR
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-99536

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 大川 和夫

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 近岡 里行

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 本多 一郎

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用樹脂組成物および光学的立体造形法

(57) 【要約】

【課題】 後硬化処理が不要でかつ変形や硬化時の収縮が少なく、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度の光学的造形用樹脂組成物及びこれを用いた光学的立体造形法を提供する。

【解決手段】 必須の構成成分として、(1) カチオン重合性有機化合物と、(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として、特定構造を有する芳香族スルホニウム塩化合物と、必要に応じて、(3) ラジカル重合性有機化合物と、(4) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、(5) 充填剤と、を含有する光学的立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学的立体造形法である。

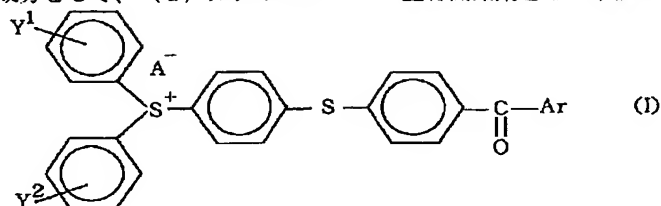
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須の構成成分として、(1) カチオン*

*重合性有機化合物と、(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として下記的一般式(I)、



(式中、Y¹、Y² は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基がついてもよいアルコキシ基、Arは1以上の水素原子が置換されていてもよいフェニル基、陰イオンA⁻は[LX_{b-a}(OH)_a]⁻で表され、ここで、Lはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子およびアンチモン原子からなる群から選ばれ、Xはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれ、またaは0か1、bは3から7までの整数で、Lの原子価をpとしたときb-p=1となる数である)で表される芳香族スルホニウム塩化合物と、を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】 必須の構成成分として、(3) ラジカル重合性有機化合物と、(4) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、を含有する請求項1記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】 必須の構成成分として、(5) 充填剤を含有する請求項1または2記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】 前記(5) 充填剤が無機物である請求項3記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】 前記(5) 充填剤の表面がカップリング剤で処理されている請求項4記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項6】 前記(5) 充填剤が有機物である請求項3記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項7】 前記(5) 充填剤が中空である請求項3～6のうちのいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項8】 前記一般式(I)中のArが非置換フェニル基若しくは、1以上の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換基がついてもよいアルコキシ基、水酸基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基の1種以上で置換されているフェニル基である請求項1～7のうちのいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項9】 前記一般式(I)中の陰イオンA⁻がSbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbCl₆⁻、SbF₅(OH)⁻、PF₅(OH)⁻、AsF₅(OH)⁻、BF₃(OH)⁻およびSbCl₅(OH)⁻からなる群から選ばれるいずれかである請求項1～8のうちの

10 ずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項10】 前記(1) カチオン重合性有機化合物のうち50重量%以上が分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有する化合物である請求項1～9のうちのいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項11】 前記(3) ラジカル重合性有機化合物のうち50重量%以上が、分子中に(メタ)アクリル基を有する化合物である請求項2～10のうちのいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物。

【請求項12】 エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面にエネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ前述の硬化層と連続した硬化物を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る光学的立体造形法において、

上記エネルギー線硬化性樹脂組成物が、請求項1～11のうちのいずれか一項記載の光学的立体造形用樹脂組成物であることを特徴とする光学的立体造形法。

【請求項13】 照射するエネルギー線が、発振波長300nmから450nmの範囲のレーザー光である請求項12記載の光学的立体造形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形用樹脂組成物及びこれを用いた光学的立体造形法に関し、詳しくは、後硬化処理が不要でかつ変形や硬化時の収縮が少なく、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対し高感度である光学的立体造形用樹脂組成物及びこれを用いた光学的立体造形法に関する。

【0002】

【従来の技術】光学的立体造形とは、特開昭60-247515号公報に記載されている様に、光硬化性を有する各種樹脂を容器に入れ、上方からアルゴンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、半導体レーザ等のビームを該樹脂の任意の部位に照射し、照射を連続的に行うことによって、樹脂の上記ビーム照射部位を硬化させ、これにより目的とする平面を創生して硬化層を形成する。続いて、該硬化層上に前述の光硬化性を有する樹脂をさらに

1層分供給して、これを上記と同様にして硬化させ、前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって目的とする三次元の立体物を得る方法である。

【0003】従来、上記光学的立体造形に用いられていた樹脂としては、まずラジカル重合性樹脂組成物があり、例えば特開平2-228312号公報や特開平5-279436号公報には、(メタ)アクリル樹脂を中心とした立体造形用樹脂組成物が開示されている。また、特開平2-145616号公報には、変形の低減を目的として、液状樹脂と見かけ上比重差が0.2未満である微小粒子を含む光学的立体造形用樹脂が開示されている。さらに、造形物の精度向上のために特開平3-15520号公報にはエチレン系不飽和モノマー、光開始剤及び不溶性潜在放射線偏光物質からなる組成物の報告がなされており、また特開平3-41126号公報にはエチレン系不飽和モノマー、光開始剤及び可溶性潜在放射線偏光物質からなる組成物の報告がなされている。さらにまた、特開平4-85314号公報にはシリコンウレタンアクリレート、多官能エチレン性不飽和結合を有する化合物及び重合開始剤を含む樹脂組成物が開示されている。

【0004】また、上述のラジカル重合性樹脂組成物以外の光学的立体造形用樹脂としては、カチオン重合性樹脂組成物が知られている。例えば、特開平1-213304号公報には、エネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする発明が記載されている。また、特開平2-28261号公報にはエネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物に一部エネルギー線硬化型ラジカル重合性有機化合物を配合した低収縮率、高解像度の樹脂が開示されている。さらに、特開平2-80423号公報には、エポキシ樹脂にビニルエーテル樹脂と、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とラジカル硬化性樹脂と、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とを配合した樹脂組成物が開示されている。さらにまた、特開平2-75618号公報には、エネルギー線硬化性カチオン重合性有機化合物、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、エネルギー線硬化性ラジカル重合性有機化合物、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤及び水酸基含有ポリエステルを含有することを特徴とする光学的造形用樹脂組成物が開示されている。

【0005】また、特開平7-61694号公報、特開平7-25922号公報および特開平7-10914号公報には、光カチオン重合開始剤として、4'位にカル

ボニル基を有するジフェニルスルフィド構造を持ったスルホニウム塩が開示されており、これを用いた組成物は保存安定性、ビニルエーテルとの相溶性および硬化性が良好で、硬化物の臭気が少ないことが報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ラジカル重合性樹脂やそれを主成分とした光学的立体造形用樹脂組成物は、ラジカル重合を用いているため、何れの樹脂(組成物)を用いた場合でも酸素による硬化阻害が起こり、硬化時の硬化率が低くなってしまうことから、造形時に必ず硬化に関与する光または熱を与える「後硬化処理」をする必要があり、この後硬化処理に際して造形物に変形しやすい欠点を有していた。またこれらの樹脂は硬化時の収縮も大きく、所望の寸法の造形物を得ることが困難であった。

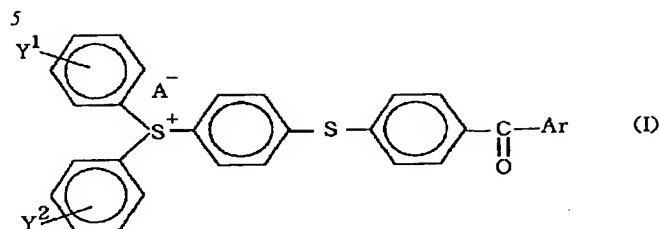
【0007】また、上記特開平1-213304号公報、特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報記載のようなカチオン硬化型光学的立体造形用樹脂は、酸素による硬化阻害が起こらず、樹脂中の活性子により光遮断後も硬化が進行することから、後硬化処理が不要であり、変形が少ないという優れた特徴を有し、また硬化時の収縮も小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易であるが、照射エネルギーに対して感度が十分ではない欠点があった。

【0008】そこで本発明の目的は、上述の従来技術の欠点を解消し、後硬化処理が不要でかつ変形や硬化時の収縮が少なく、容易に所望の寸法の造形物を得ることができ、しかも照射エネルギーに対して高感度の光学的造形用樹脂組成物及びこれを用いた光学的立体造形法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するために手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を続けた結果、カチオン重合性有機化合物と、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として特定の芳香族スルホニウム塩化合物とを含有する光学的造形用樹脂組成物においては、酸素による硬化阻害が起こらず、後硬化処理が不要であり、変形が少ないという優れた特徴を有し、また硬化時の収縮も小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易であり、照射エネルギーに対しても感度が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、必須の構成成分として、(1)カチオン重合性有機化合物と、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として下記の一般式(1)、



(式中、 Y^1 、 Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基がついてもよいアルコキシ基、 Ar は1以上の水素原子が置換されていてもよいフェニル基、陰イオン A^- は $[LX_{b-a}(OH)_a]^-$ で表され、ここで、 L はホウ素原子、リン原子、ヒ素原子およびアンチモン原子からなる群から選ばれ、 X はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれ、また a は0か1、 b は3から7までの整数で、 L の原子価を p としたとき $b-p=1$ となる数である)で表される芳香族スルホニウム塩化合物と、を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物である。

【0011】また、本発明は、上記光学的立体造形用樹脂組成物において、必須の構成成分として、さらに、

(3) ラジカル重合性有機化合物と、(4) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、を含有する光学的立体造形用樹脂組成物である。

【0012】さらに、本発明は、上記光学的立体造形用樹脂組成物において、必須の構成成分として、さらにまた、(5) 充填剤を含有する光学的立体造形用樹脂組成物である。

【0013】本発明は、好ましくは、前記一般式(I)中の Ar が非置換フェニル基若しくは、1以上の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換基がついてもよいアルコキシ基、水酸基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基の1種以上で置換されているフェニル基である。

【0014】また、本発明は、好ましくは、前記一般式(I)中の陰イオン A^- が SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $SbF_5(OH)^-$ 、 $PF_5(OH)^-$ 、 $AsF_5(OH)^-$ 、 $BF_3(OH)^-$ および $SbCl_5(OH)^-$ からなる群から選ばれるいずれかである。

【0015】さらに、本発明は、好ましくは、前記(1) カチオン重合性有機化合物のうち50重量%以上が分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有する化合物である。

【0016】さらにまた、本発明は、好ましくは、前記(3) ラジカル重合性有機化合物のうち50重量%以上が分子中に(メタ)アクリル基を有する化合物である。

【0017】また、本発明は、エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面にエネルギー線を照射し、該樹脂組

成物のエネルギー照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ前述の硬化層と連続した硬化物を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る光学的立体造形法において、上記エネルギー線硬化性樹脂組成物が、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物であることを特徴とする光学的立体造形法である。

【0018】本発明の造形法は、照射するエネルギー線が、好ましくは発振波長300nmから450nmの範囲のレーザー光である。

【0019】

20 【発明の実施の形態】本発明に使用する(1) カチオン重合性有機化合物とは、エネルギー線照射により活性化したエネルギー線感受性カチオン重合開始剤により高分子化または架橋反応を起こす化合物をいう。

【0020】例えば、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルトエステル化合物、ビニル化合物などであり、これらの1種または2種以上使用することができる。中でも入手するのが容易であり、取り扱いに便利なエポキシ化合物が適している。該エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物などが適している。

【0021】前記芳香族エポキシ化合物の具体例としては、少なくとも1個の芳香族環を有する多価フェノールまたは、そのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテル、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、またはこれらに更にアルキレンオキシサイドを付加させた化合物のグリシジルエーテルやエポキシノボラック樹脂などが挙げられる。

40 【0022】また、前記脂環族エポキシ化合物の具体例としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたはシクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキサンオキシサイド構造含有化合物またはシクロペンテンオキシサイド構造含有化合物が挙げられる。代表的な化合物として、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-1-メチルシク

ロヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキセン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0023】前記脂肪族エポキシ化合物の具体例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール

のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキ

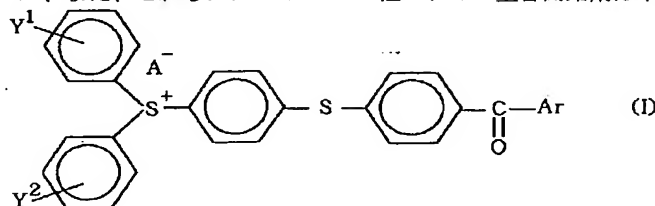
レンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0024】また、上記のエポキシ化合物の中では分子中にシクロヘキセンオキシド構造を有するエポキシ化合物を、カチオン重合性有機化合物全量に対して50重量%以上用いるのが特に好ましい。残りの50重量%未満のカチオン重合性有機化合物成分は、その他のエポキシ樹脂や、以下に例示するエポキシ化合物以外のカチオン重合性有機化合物であってよい。尚、エポキシ化合物以外のカチオン重合性化合物と上記シクロヘキセンオキシド化合物の混合物も好ましい。

【0025】本発明で用いることができるカチオン重合性有機化合物のエポキシ化合物以外の具体例としては、トリメチレンオキサイド、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ジクロロメチルオキセタン等のオキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフラン等のトリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサシクロオクタン等の環状エーテル化合物、 β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物、エチレンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタン等のチラン化合物、1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタン等のチエタン化合物、テトラヒドロチオフェン誘導体等の環状チオエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルトエステル化合物、スピロオルトカーボナート化合物、環状カーボナート化合物、エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニル化合物、スチレン、ビニルシクロヘキセン、イソブチレン、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物及び上記誘導体等が挙げられる。

【0026】なお、本発明においては、カチオン重合性有機化合物として、上述したカチオン重合性有機化合物のうち1種または2種類以上の化合物を配合して使用することができる。

【0027】本発明に使用する(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤は下記の一般式(I)、



(式中、 Y^1 、 Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基がついてもよいアルコキシ基、 A_r は 1 以上の水素原子が置換されているフェニル基、陰イオン A^- は $[LXb-a(OH)_a]^-$ で表され、ここで、 L はホウ素原子、リン原子、ヒ素原子およびアンチモン原子からなる群から選ばれ、 X はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれ、また a は 0 か 1、 b は 3 から 7 までの整数で、 L の原子価を p としたとき $b-p=1$ となる数である) で表される芳香族スルホニウム化合物である。

【0028】前記一般式 (I) で表される化合物において、 A_r は非置換フェニル基若しくは、1 以上の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、置換基がついてもよいアルコキシ基、水酸基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基等の 1 種以上で置換されたフェニル基であることが好ましい。前記ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0029】前記アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリブチル、セカンダリブチル、ペンチル、イソペンチル、ターシャリペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、ミリスチル、パルミチル、ステアリル等が挙げられる。また、これらの基の 1 以上の水素原子がフェニル、アシル基、ハロゲン原子で置換されている。前記ヒドロキシアルキル基としては、前記アルキル基の 1 以上の水素原子を水酸基で置換したものが挙げられる。

【0030】前記置換基がついてもよいアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、ミリスチルオキシ、パルミチルオキシ、ステアリルオキシまたはこれらの 1 以上の水素原子が水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換された基等が挙げられる。

【0031】ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基にあつては 1 以上の水素原子がハロゲン原子で置換されている。これらアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基においては炭素数 1~12 のものが好ましい。

【0032】次に、前記一般式 (I) で表される化合物において Y^1 、 Y^2 は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよいアルキル基を示す。酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよいアルキル基にあつては、前記

A_r で例示した基であつてよく、置換基がついてもよいアルコキシ基にあつては、前に例示した基であつてよく、その他にポリオキシアルキレン基であつてもよい。 Y^1 、 Y^2 の置換位置は特に限定されない。

【0033】前記一般式 (I) において、陰イオン A^- は $[LXb-a(OH)_a]^-$ で表され、ここで、 L はホウ素原子、リン原子、ヒ素原子およびアンチモン原子からなる群から選ばれ、 X はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれ、また a は 0 か 1、 b は 3 から 7 までの整数で、 L の原子価を p としたとき $b-p=1$ となる数である。

【0034】陰イオン A^- の中でも、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $SbF_5(OH)^-$ 、 $PF_5(OH)^-$ 、 $AsF_5(OH)^-$ 、 $BF_3(OH)^-$ 、 $SbCl_5(OH)^-$ 等が合成上特に好ましい。

【0035】本発明における前記一般式 (I) で表されるアシル化されたスルホニウム塩として好ましいものとしては、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : H、 Y^2 : H、 A : SbF_6)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサクロロアンチモネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : H、 Y^2 : H、 A : $SbCl_6$)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : H、 Y^2 : H、 A : BF_4)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : H、 Y^2 : H、 A : AsF_6)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス (4-メチルフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : メチル、 Y^2 : メチル、 A : SbF_6)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス (4-ヒドロキシエチルフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : ヒドロキシエチル、 Y^2 : ヒドロキシエチル、 A : SbF_6)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス (4-ヒドロキシエチルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : ヒドロキシエチルオキシ、 Y^2 : ヒドロキシエチルオキシ、 A : SbF_6)、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス (4-ヒドロキシエチルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート (置換基は、 A_r : フェニル、 Y^1 : ヒドロキシエチルオキシ、 Y^2 : ヒドロキシエチルオキシ、 A : PF_6)、4-[4-(4-ヒドロキシエチルオキシベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

10

30

13

ルホニウムヘキサフルオロフォスフェート（置換基は、 $Ar: 3\text{-クロロフェニル}$ 、 $Y^1: 4\text{-フルオロ}$ 、 $Y^2: 4\text{-フルオロ}$ 、 $A: PF_6$ ）、 $4\text{-}[4\text{-}(4\text{-メチルベンゾイル})\text{フェニルチオ}]\text{フェニルビス}(4\text{-フルオロフェニル})$ スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート（置換基は、 $Ar: 4\text{-メチルフェニル}$ 、 $Y^1: 4\text{-フルオロ}$ 、 $Y^2: 4\text{-フルオロ}$ 、 $A: PF_6$ ）、 $4\text{-}[4\text{-}(2\text{-クロロ}-4\text{-メチルベンゾイル})\text{フェニルチオ}]\text{フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ （置換基は、 $Ar: 2\text{-クロロ}-4\text{-メチルフェニル}$ 、 $Y^1: H$ 、 $Y^2: H$ 、 $A: SbF_6$ ）、 $4\text{-}(4\text{-ベンゾイルフェニルチオ})\text{フェニル}-4\text{-}(2\text{-ヒドロキシエチルオキシ})\text{フェニル}-4\text{-フルオロフェニルヘキサフルオロアンチモネート}$ （置換基は、 $Ar: \text{フェニル}$ 、 $Y^1: 4\text{-}(2\text{-ヒドロキシエチルオキシ})$ 、 $Y^2: 4\text{-フルオロ}$ 、 $A: SbF_6$ ）等が挙げられる。

【0036】以上のような（2）エネルギー感受性カチオン重合開始剤は、（1）カチオン重合性有機化合物に対して化学量論的必要量を使用すればよいが、好ましくは（1）カチオン重合性有機化合物に対して0.05～10重量%、より好ましくは0.1～10重量%配合されるのがよい。この範囲を上回ると十分な強度を有する硬化物が得られず、下回ると樹脂が十分に硬化しない場合がある。

【0037】本発明に使用する（3）ラジカル重合性有機化合物とは、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性有機化合物で、好ましくは1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

【0038】かかる化合物としては、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。

【0039】かかるラジカル重合性有機化合物の中でも（メタ）アクリル基を有する化合物は、合成、入手が容易であり、取り扱いが容易であり好ましい。例えばエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アルコール類の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

【0040】ここで、エポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシ（メタ）アクリレートのうち、特に好ましいものは、芳香族エポキシ樹脂の（メタ）アクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリ

14

シジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキサイド付加体をエピクロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレート、エポキシノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸を反応して得られる（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0041】ウレタン（メタ）アクリレートとして好ましいものは、1種または2種以上の水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレートや、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレート等である。

【0042】ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、などが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。

【0043】水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。

【0044】水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。

【0045】かかる水酸基含有（メタ）アクリル酸のうち、脂肪族二価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルは特に好ましく、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0046】イソシアネート類としては、分子中に1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2価のイソシ

アネート化合物が特に好ましい。

【0047】ポリエステル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸、及びフェノール類とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸、安息香酸等が挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-ノニルフェノール、ビスフェノールA等が挙げられる。ポリエーテル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、メタ(アクリル)酸とを反応させて得られるポリエーテル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0048】アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとして好ましいものは分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、及びそのアルキレンオキサイド付加体と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート

等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレートのうち、多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類が特に好ましい。

【0049】これらのラジカル重合性有機化合物は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて、配合して使用することができる。

【0050】ラジカル重合性有機化合物のうち50重量%以上が、分子中に(メタ)アクリル基をする化合物であることが好ましい。

10 【0051】本発明におけるラジカル重合性有機化合物の配合は、カチオン重合性有機化合物100重量部に対して200重量部以下であることが好ましく、10~100重量部であることが特に好ましい。

【0052】本発明に使用する(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤はエネルギー線照射を受けることによってラジカル重合を開始させることが可能となる化合物であればよく、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物を好ましいものとして例示することができる。

20 【0053】アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

【0054】ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

40 【0055】ベンゾフェノン系化合物としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

50 【0056】チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0057】その他のエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフェインオキサイド、ビス（シクロペンタジエニル）-ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）〕チタニウムなどが挙げられる。

【0058】これらのエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0059】以上のような（4）エネルギー感受性ラジカル重合開始剤は、（3）ラジカル重合性有機化合物に対して化学量論的必要量を使用すればよいが、好ましくは（3）ラジカル重合性有機化合物に対して0.05～10重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%配合するのがよい。この範囲を上回ると十分な強度を有する硬化物が得られず、下回ると樹脂が十分に硬化しない場合がある。

【0060】これら（4）エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と上述の（3）ラジカル重合性有機化合物とを配合した本発明の樹脂組成物は、これらを配合しない場合に比べて、光学的立体造形を行った際の硬化速度が更に上昇し、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとなる。

【0061】本発明の（5）充填剤とは、無機および有機の粉末状、フレーク状、繊維状物質のことである。

【0062】無機の充填剤の例としては、ガラス粉末、マイカ粉末、シリカまたは石英粉末、アルミナ粉末、水酸化アルミニウム粉末、ケイ酸アルミニウム粉末、ケイ酸ジルコニウム粉末、カオリン、ドロマイト、ガラス繊維、アスベスト、中空ガラスバルーンあるいはこれらの表面をカップリング剤で処理し、表面にアルキル基、エポキシ基、アクリル基、水酸基などの基をつけたものなどが挙げられる。

【0063】また、炭素粉末、炭酸カルシウム粉末、酸化鉄粉末、硫酸バリウム粉末、炭素繊維、金属粉末、金属ホイスカー、炭酸カルシウムホイスカー等も挙げることができる。

【0064】有機の充填剤の例としては、パルプ粉末、ナイロン粉末、ポリエチレン粉末、架橋ポリスチレン粉末、架橋アクリル樹脂粉末、架橋フェノール樹脂粉末、架橋尿素樹脂粉末、架橋メラミン樹脂粉末、架橋エポキシ樹脂粉末、ゴム粉末あるいはこれらの表面にエポキシ基、アクリル基、水酸基などの反応性の基をつけたものなどが挙げられる。

【0065】本発明における充填剤の配合は、カチオン重合性有機化合物とラジカル重合性有機化合物の総量100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは5～50重量部配合するのがよい。この範囲を下回ると充填剤を配合する有意な効果がなく、上回ると混合物の粘度が上昇し扱いが困難となる場合がある。

【0066】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが必要に応じて光増感剤などを配合することができる。例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体等の光増感剤を併用することにより、これらを配合しない場合に比べて光造形を行った際の硬化速度がさらに向上し、樹脂組成物として好ましいものになる。

【0067】また、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて熱感応性カチオン重合開始剤、顔料、染料などの着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤等の各種樹脂添加物等を添加することができる。上記熱感応性カチオン重合開始剤としては、例えば特開昭57-49613号、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

【0068】本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で所望により、上記のような熱感応性カチオン重合開始剤、顔料、染料などの着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤等の各種樹脂添加物等を通常の使用の範囲で併用することができるが、造形物の歪みの点で、本発明の光造形用樹脂組成物の総量に対して150%重量%以下とするのが好ましい。

【0069】本発明の樹脂組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等があり、紫外線が経済的にもっとも好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等があるが、集光性が良好なことからレーザー光線が特に好ましい。レーザーのなかでも発振波長が300nmから450nmのものが更に好ましい。

【0070】次に、本発明の光学的立体造形法について詳述する。本発明の光学的立体造形法を行うには、まず、必須の構成成分として、（1）カチオン重合性有機化合物、（2）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、必要に応じて（3）ラジカル重合性有機化合物、（4）エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤、（5）充填剤、その他の材料から光学的立体造形法用樹脂組成物を得る。

【0071】この工程は周知の工程によるのがよいが、例えば、これらの材料を充分混合する。具体的な混合方法としては、例えば、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法やロール練り混込み法などが挙げられる。上記（1）～（5）の好ましい配合比、また必要に応じて配合される添加剤の種類及びその配合比は、上述した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物と同じ範囲または種類を使用することができる。このようにして得られた光学的立体造形用樹脂組成物は概ね常温で液状である。

【0072】次に、上記樹脂組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化

層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させて前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る。具体例を示せば、上記樹脂組成物を、例えば、特開昭60-247515号公報に記載されているような容器に収納し、当該樹脂組成物表面に導光体を挿入し、前記容器と当該導光体とを相対的に移動しつつ、該導光体を介して当該樹脂組成物表面に硬化に必要な活性エネルギー線を選択的に供給することによって所望形状の固体を形成する、といった方法である。

【0073】本発明の光学的立体造形法に使用する活性エネルギー線の種類は、本発明の樹脂組成物を硬化させる活性エネルギー線と同じである。すなわち、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等があり、紫外線が経済的にもっとも好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等があるが、集光性が良好なことからレーザー光線が特に好ましい。レーザーのなかでも発振波長が300nmから450nmのものが更に好ましい。

【0074】

【実施例】以下に本発明の各種実施例を記載する。尚、本実施例では部は重量部を意味する。

【0075】実施例1

(1) カチオン重合性有機化合物として3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート75部および1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル25部と、(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート6部とを用い、これらを十分混合して光学的立体造形用樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、淡黄色透明の液体であった。

【0076】次に得られた樹脂組成物を入れる容器を載せた3次元NC(数値制御)テーブル、紫外アルゴンイオンレーザ(波長334nm、351nm、364nmのマルチライン、出力100mW)と光学系、および制御用コンピュータを中心とした制御部からなる立体造形実験システムを用いて、この樹脂組成物からCADデータを下に、0.1mmピッチで積層して高さ10cm、直径5cmの中空の円柱状のモデルを作製した。その結果、良好なモデルが得られた。このモデルを作製するのに要した時間は75分であった。また、設計寸法に対する精度は高さ方向で0.050%、半径方向で0.015%であった。

【0077】以下、下記の表1~表3に示す樹脂の組成にて、実施例1と同じ試験を行った。各樹脂の組成とともに試験値を表1~表3に示す。また、表2に示す樹脂の組成にて各比較実験を実施例1と同様に行った。な

お、試験に用いた化合物は以下の通りである。

【0078】カチオン重合性有機化合物(「カチオン樹脂」と略記する)としては下記のカチオン樹脂1~4を用いた。

【0079】カチオン樹脂1: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート

カチオン樹脂2: 1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

10 カチオン樹脂3: ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート

カチオン樹脂4: ビスフェノールAジグリシジルエーテル

【0080】エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(「カチオン開始剤」と略記する)としては下記のカチオン開始剤1~9を用いた。

【0081】カチオン開始剤1: 4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

20 カチオン開始剤2: 4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤3: 4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤4: 4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアソフェート

30 カチオン開始剤5: トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤6: 4, 4'-ビス[ジフェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤7: 4-[4-(1-ナフトイル)フェニルチオ]フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

カチオン開始剤8: 4-[4-(2-ナフトイル)フェニルチオ]フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

40 カチオン開始剤9: 2, 6-ビス[4-[4-[ビス(4-メチルフェニル)]スルフォニオ]フェニルチオ]ベンゾイルナフタレン-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート

【0082】ラジカル重合性有機化合物(「ラジカル樹脂」と略記する)としては下記のラジカル樹脂1~3を用いた。

【0083】ラジカル樹脂1: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

ラジカル樹脂2: ビスフェノールAジアクリレート

50 ラジカル樹脂3: トリメチロールプロパントリアクリレ

ート

【0084】エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤
 (「ラジカル開始剤」と略記する)としては下記のラジカル開始剤1、2を用いた。

【0085】ラジカル開始剤1：ベンゾフェノン
 ラジカル開始剤2：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

【0086】充填剤としては下記の充填剤1～6を用いた。

【0087】充填剤1：平均粒径5ミクロンの球状ガラス粉末をエポキシ基を有するシランカップリング剤で処

*理し表面にエポキシ基をもたせたもの

充填剤2：平均粒子径10ミクロンの中空ガラスパール

充填剤3：平均粒径0.7ミクロンのアルミナ粉末

充填剤4：平均繊維長30ミクロン、平均繊維径1ミクロンの炭酸カルシウムホイスカー

充填剤5：平均粒径5ミクロンの架橋フェノール樹脂

充填剤6：平均粒径0.1ミクロンの、表面にエポキシ基を有する架橋アクリル樹脂

【0088】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8
カオチン樹脂1	75	75	75	75	50			
カオチン樹脂2	25	25	25	25		10	10	10
カオチン樹脂3						40	50	50
カオチン樹脂4					10			
カオチン開始剤1	4						2	
カオチン開始剤2		4			2	2		2
カオチン開始剤3			4					
カオチン開始剤4				4				
カオチン開始剤5								
カオチン開始剤6								
カオチン開始剤7								
カオチン開始剤8								
カオチン開始剤9								
ラジカル樹脂1					20	25	40	40
ラジカル樹脂2								
ラジカル樹脂3					20	25		
ラジカル開始剤1					1	1		
ラジカル開始剤2							1	1
モデルの外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
作成時間(分)	75	65	85	100	70	75	75	70
精度 (%、高さ方向)	0.050	0.048	0.055	0.030	0.054	0.070	0.040	0.030
精度 (%、半径方向)	0.015	0.011	0.019	0.010	0.011	0.014	0.015	0.012

【0089】

【表2】

23

24

	実施 例9	実施 例10	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7	比較 例8	比較 例9	比較 例10
カオチン樹脂1			75	75	75	75	75					
カオチン樹脂2	10	10	25	25	25	25	25	10	10	10	10	10
カオチン樹脂3	50	50						50	50	50	50	50
カオチン樹脂4												
カオチン開始剤1												
カオチン開始剤2												
カオチン開始剤3	2											
カオチン開始剤4		2										
カオチン開始剤5			4					2				
カオチン開始剤6				4					2			
カオチン開始剤7					4					2		
カオチン開始剤8						4					2	
カオチン開始剤9							4					2
ラジカル樹脂1	40	40						40	40	40	40	40
ラジカル樹脂2												
ラジカル樹脂3												
ラジカル開始剤1												
ラジカル開始剤2	1	1						1	1	1	1	1
モデルの外観	良好	良好	硬化 せず	非常 に軟 らか い硬 化物	硬化 せず	硬化 せず	硬化 せず	硬化 せず	非常 に軟 らか い硬 化物	非常 に軟 らか い硬 化物	非常 に軟 らか い硬 化物	非常 に軟 らか い硬 化物
作成時間 (分)	60	90	-	300	-	-	-	-	300	350	300	300
精度 (%、高さ方向)	0.035	0.042	-	0.150	-	-	-	-	0.160	0.170	0.140	0.180
精度 (%、半径方向)	0.014	0.016	-	0.081	-	-	-	-	0.090	0.095	0.085	0.083

【0090】

【表3】

25

26

	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	実施 例 15	実施 例 16	実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	実施 例 20	実施 例 21	実施 例 22
カオチン樹脂 1	75		75		75		75		75		75	
カオチン樹脂 2	25	10	25	10	25	10	25	10	25	10	25	10
カオチン樹脂 3		50		50		50		50		50		50
カオチン 開始剤 1	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2
ラジカル樹脂 1		40		40		40		40		40		40
ラジカル 開始剤 2		1		1		1		1		1		1
充填剤 1	80	80										
充填剤 2			30	30								
充填剤 3					20	20						
充填剤 4							5	5				
充填剤 5									8	8		
充填剤 6											30	30
モデルの外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
作成時間 (分)	120	90	100	90	85	80	75	75	85	80	80	80
精度 (%、 高さ方向)	0.030	0.025	0.035	0.030	0.040	0.030	0.045	0.038	0.048	0.035	0.040	0.030
精度 (%、 半径方向)	0.010	0.011	0.009	0.012	0.014	0.013	0.013	0.013	0.014	0.015	0.012	0.011

【0091】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物においては、カチオン重合性有機化合物と、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として特定の芳香族スルホニウム塩化合物と、必要に応じて、ラジカル重合性有機化合物と、エネルギー線感受性

ラジカル重合開始剤と、充填剤とを含有することにより、酸素による硬化阻害が起こらず、後硬化処理が不要であり、変形が少ないという優れた特徴を有し、また硬化時の収縮も小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易であり、照射エネルギーに対しても感度が高いという効果が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 G 59/18

59/68

G 0 3 F 7/029

識別記号

N L E

N K L

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 59/18

59/68

G 0 3 F 7/029

技術表示箇所

N L E

N K L